

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 10101035

(51) Intl. Cl.: H01L 27/10 H01L 21/28 H01L 21/8247
H01L 29/788 H01L 29/792

(22) Application date: 13.04.98

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 29.10.99(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: OKI ELECTRIC IND CO LTD

(72) Inventor: KOIWA ICHIRO
KANEHARA TAKAO
KATO HIROYO
OKADA YUKIHISA

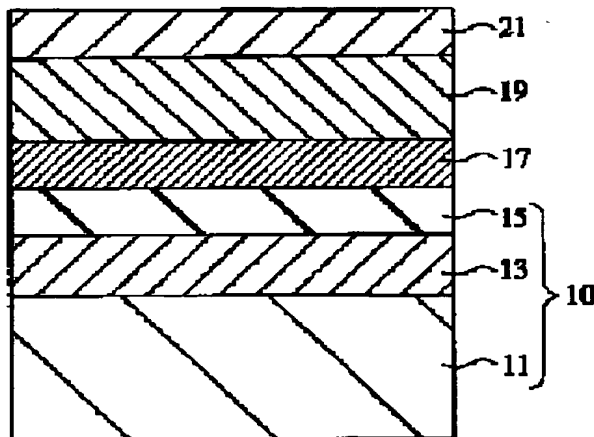
(74) Representative:

(54) FERROELECTRIC MEMORY
AND MANUFACTURE
THEREFOR

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress characteristic deterioration of a PZT film due to heat treatment in a reducing atmosphere, by composing an upper electrode of a platinum element and one or more kinds of the elements that compose a lead titanate zirconate film.

SOLUTION: After forming a lead titanate zirconate film 19 by main baking, an upper electrode 21 is formed thereon as a second electrode. The upper electrode 21 is also a platinum electrode. The upper electrode 21 is formed on a ferroelectric film 19 by sputtering using a platinum target. Then, a structure provided with a lower electrode 17, the ferroelectric film 19 and the upper electrode 21 on a base 10 is heat treated in an oxygen atmosphere. An element which constitutes the film 19, especially lead, is diffused into the upper electrode 21 from the ferroelectric film 19 by the heat treatment. Therefore, the upper electrode 21 becomes an electrode which contains an impurity such as lead. Thus, generation of highly reactive hydrogen atoms is suppressed, and the characteristics of the ferroelectric film are prevented from being deteriorated.



Partial English Translation of
LAID OPEN unexamined
JAPANESE PATENT APPLICATION

Publication No. 11-297945

[0006] In the ferroelectric memory, platinum which is chemically stable and excellent in heat resistance is generally used as an electrode material in which the ferroelectric thin film is interposed. However, a constituent material for the ferroelectric memory having the platinum electrode is subjected to heat treatment in an atmosphere containing a hydrogen gas, the platinum absorbs an atom of hydrogen in the lattice thereof. Since the reactivity of the hydrogen atom is high, the PZT film in contact with the platinum electrode is reduced from the interface between the platinum electrode.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-297945

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 L 27/10
21/28
21/8247
29/788
29/792

識別記号

4 5 1
3 0 1

F I

H 0 1 L 27/10 4 5 1
21/28 3 0 1 Z
29/78 3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-101035

(22) 出願日

平成10年(1998)4月13日

(71) 出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72) 発明者 小岩 一郎

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(72) 発明者 金原 隆雄

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(72) 発明者 加藤 博代

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大垣 孝

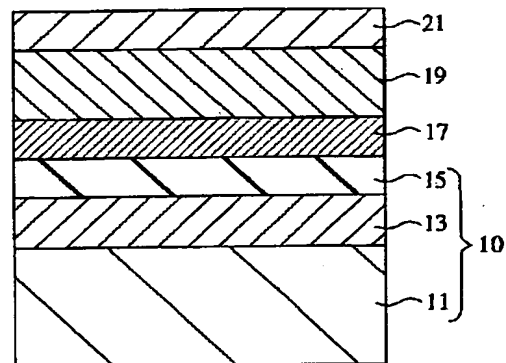
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強誘電体メモリおよびその形成方法

(57) 【要約】

【課題】 電極材料として好ましい白金族元素を含有し、還元雰囲気中での熱処理によるP Z T膜の特性劣化を抑制できる上部電極を具えていること

【解決手段】 下地10上に、下部電極17、強誘電体膜19および上部電極21をこの順に具えていて、上部電極は、白金族元素とチタン酸ジルコン酸鉛膜を構成する元素のうちの一つ若しくは二種以上の元素とを以て構成されている。



10：下地

13：ポリシリコン層

17：第1電極（下部電極）

19：強誘電体膜（チタン酸ジルコン酸鉛膜）

21：第2電極（上部電極）

11：シリコン基板

15：TiNバリア層

第1および第2の実施の形態の構成説明図

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板を含む下地上に下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜および上部電極を順次に具えた強誘電体メモリにおいて、

前記上部電極は、白金族元素と、前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を構成する元素のうち一種若しくは二種以上の元素とを以て構成されていることを特徴とする強誘電体メモリ。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の強誘電体メモリにおいて、

前記上部電極において、前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を構成する元素は、前記白金族元素の膜中に拡散させてあることを特徴とする強誘電体メモリ。

【請求項 3】 半導体基板を含む下地上に下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜および上部電極を順次に具えた強誘電体メモリにおいて、

前記チタン酸ジルコン酸鉛膜上に該チタン酸ジルコン酸鉛膜を構成する元素のうち一種若しくは二種以上の元素と酸素とを含む中間層を具え、該中間層上に白金族元素の上部電極を具えていることを特徴とする強誘電体メモリ。

【請求項 4】 半導体基板を含む下地上に下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜および上部電極を順次に具えた強誘電体メモリを形成するにあたり、

前記下部電極および上部電極を白金族元素の電極とするとき、

前記下地上に、前記下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜および上部電極を順次積層した後、酸素含有雰囲気中で、少なくとも前記チタン酸ジルコン酸鉛および上部電極を加熱処理する工程を含んでいることを特徴とする強誘電体メモリ形成方法。

【請求項 5】 半導体基板を含む下地上に下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜および上部電極を順次に具えた強誘電体メモリを形成するにあたり、

白金族元素のターゲットと、チタン酸ジルコン酸鉛膜を構成する元素のうち一種若しくは二種以上の元素のターゲットとを用い、酸素含有雰囲気中でスパッタリングすることにより、前記チタン酸ジルコン酸鉛膜上に前記上部電極を形成する工程を含んでいることを特徴とする強誘電体メモリ形成方法。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の強誘電体メモリ形成方法において、

前記スパッタリングが終了した後、酸素含有雰囲気中で、前記上部電極およびチタン酸ジルコン酸鉛膜を加熱処理する工程を含んでいることを特徴とする強誘電体メモリ形成方法。

【請求項 7】 半導体基板を含む下地上に下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜および上部電極を順次に具えた強誘電体メモリを形成するにあたり、

前記下地上に下部電極およびチタン酸ジルコン酸鉛膜を

形成した後、該チタン酸ジルコン酸鉛膜上に、該膜を構成する元素のうち一種若しくは二種以上の元素と酸素とを含有する中間層を形成する工程と、

該中間層上に前記上部電極を形成する工程とを含んでいることを特徴とする強誘電体メモリ形成方法。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の強誘電体メモリ形成方法において、

前記中間層上に前記上部電極を形成した後、少なくとも前記中間層および上部電極を酸素含有雰囲気中で加熱処理する工程を含むことを特徴とする強誘電体メモリ形成方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 この発明は、強誘電体メモリに用いられる電極およびその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体メモリの高密度化が進められており、最近では文献（セラミックス、Vol. 30 (1995), No. 6, pp 499-507）に示されているように、電荷を蓄積記憶するキャパシタに強誘電体薄膜を用いるものが注目を集めている。このような半導体メモリでは、強誘電体の自発分極の電界による反転と、その保持機能を利用している。例えば、このような半導体メモリとして、従来、MFS (Metal-Ferroelectric-Semiconductor) 構造の FET (電界効果トランジスタ) 素子を用いるものがある。この素子は、通常の FET のチャネル領域に、絶縁膜としての強誘電体薄膜およびゲート電極としての上部電極を順次に積層した構造である。この素子を用いたメモリセルは、ゲート電極および半導体基板間、すなわち強誘電体薄膜に電圧を印加することにより、強誘電体薄膜の分極を反転させる。その分極により、トランジスタのチャネル領域に電子または正孔を誘起させてトランジスタのしきい値電圧を変える。このときのドレイン電流値の大きさにより記憶されている情報が識別される。

【0003】 また、強誘電体薄膜の材料としては、誘電率の高いチタン酸ジルコン酸鉛 ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (ただし、 $0 < x < 1$)) 薄膜 (以下、PZT 膜と称する。) がよく用いられている。

【0004】 また、上部電極の材料としては、化学的に安定していて耐熱性にも優れている白金がよく用いられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この PZT 膜を用いた半導体メモリ (強誘電体メモリ) を実際に製造するにあたり、その製造工程中には、層間絶縁膜やパッシベーション、モールドを形成する工程が含まれる。これらの工程では、還元雰囲気下での熱処理、特に水素ガス含有雰囲気中での熱処理が行われる。この熱処理によって、酸化物である PZT 膜は還元されてしま

10

20

30

40

50

う。この結果、膜疲労が生じるといった特性劣化の原因となる。

【0006】強誘電体メモリにおいては、通常、強誘電体薄膜を挟む電極材料として、化学的に安定していて耐熱性に優れている白金を用いる。ところが、白金電極を具えた強誘電体メモリ用の構造体に対して、水素ガス含有雰囲気中での熱処理を行うと、この白金は、その格子中に水素を原子のかたちで吸収してしまう。この水素原子は反応性が高く、白金電極と接しているPZT膜を、白金電極との界面付近から還元してしまう。

【0007】これにより、電極材料として好ましい白金等の白金族元素を含有し、還元雰囲気中での熱処理によるPZT膜の特性劣化を抑制できる上部電極を具えた強誘電体メモリとその形成方法の出現が望まれていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】このため、この発明の強誘電体メモリによれば、半導体基板を含む下地上に下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜および上部電極をこの順に具えていて、上部電極は、白金族元素とチタン酸ジルコン酸鉛膜を構成する元素のうち一種若しくは二種以上の元素とを以て構成されている。

【0009】このような上部電極を有する強誘電体メモリを還元雰囲気内において、熱処理等の処理を行っても、強誘電体膜が還元されて、膜の特性が劣化するようなことはなくなる。これは、上部電極が白金族元素のみで構成された電極ではなくチタン酸ジルコン酸鉛膜を構成する元素という不純物が含まれた電極であるために、白金族元素の電極の、雰囲気中の水素を吸収して反応性の高い水素原子を発生させるという特性が劣化している。このため、反応性の高い水素原子によって強誘電体膜であるチタン酸ジルコン酸鉛膜が還元されるのを抑えることができる。従って、還元雰囲気内での処理による強誘電体膜の特性の劣化を防止することができる。なお、白金族元素に含ませるチタン酸ジルコン酸鉛膜を構成する元素は、一種としても二種以上としてもよい。また、上部電極に含有される不純物はチタン酸ジルコン酸鉛膜を構成している元素であるため、上部電極と接しているチタン酸ジルコン酸鉛膜が、この不純物によって汚染される心配はない。

【0010】また、好ましくは、上部電極を構成する白金族元素以外の元素を、鉛またはチタンまたはジルコニウムとするのがよい。

【0011】これらのうち一種若しくは二種以上を上部電極に含有させれば、この上部電極に反応性の高い水素原子が発生するのを抑えることができる。また、この上部電極と接して設けられるチタン酸ジルコン酸鉛膜中へ、上部電極から構成成分が拡散しても、この膜を構成している成分であるために、汚染されることはない。

【0012】また、上部電極において、チタン酸ジルコン酸鉛膜を構成する元素は白金族元素の膜中に拡散さ

であるのがよい。電極中に、チタン酸ジルコン酸鉛膜を構成する元素が拡散という形で含有していれば、電極の水素を吸収する特性を劣化させることができる。

【0013】また、この発明で用いる白金族元素は、Pt、Ru、Rh、Pd、OsおよびIrの元素群から選ばれる種類の元素とする。

【0014】また、下地上に下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜および上部電極をこの順に具えた強誘電体メモリにおいて、好ましくは、チタン酸ジルコン酸鉛膜と上部電極との間に、チタン酸ジルコン酸鉛膜を構成する元素のうち一種若しくは二種以上の元素と酸素とを含有する中間層を具えているのがよい。なお、この強誘電体メモリの上部電極および下部電極は化学的安定性および耐熱性に優れた白金族元素の電極とする。

【0015】このような強誘電体メモリを還元雰囲気中におく場合、上部電極では、反応性の高い水素原子が発生するが、この上部電極とチタン酸ジルコン酸鉛膜の間には中間層が形成されているために、水素原子によってチタン酸ジルコン酸鉛膜が還元されるのを防ぐことができる。よって、水素原子に起因するチタン酸ジルコン酸鉛膜の特性の劣化を防ぐことができる。また、この中間層は酸素とチタン酸ジルコン酸鉛膜の構成成分とを含んでいるため、強誘電体メモリの製造工程中に行われる熱処理等により、中間膜の成分がチタン酸ジルコン酸鉛膜に拡散しても、チタン酸ジルコン酸鉛膜を汚染するおそれはない。なお、この中間層の厚さは、上部電極とチタン酸ジルコン酸鉛膜とを絶縁してしまうことのないような厚さにするのがよい。厚くても50nmの厚さとする。好ましくは20nm程度の厚さとするのがよい。

【0016】また、下地上に下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜および上部電極をこの順に具えた強誘電体メモリを製造するにあたり、下地上にこれら、白金族元素の下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜、および白金族元素の上部電極を順次積層した後、酸素含有雰囲気中で、少なくともチタン酸ジルコン酸鉛膜および上部電極を加熱処理する工程を含んでいるのがよい。

【0017】この加熱処理により、チタン酸ジルコン酸鉛膜中のチタンやジルコニウムや鉛が上部電極中に拡散する。このため、上部電極中には不純物が含有されることになるため、上部電極の雰囲気中の水素を吸収して反応性の高い水素原子を発生させる特性を劣化させることができる。よって、反応性の高い水素原子によってチタン酸ジルコン酸鉛膜が還元されるのを抑えることができる。従って、強誘電体メモリの還元雰囲気に対する耐性を向上させることができる。

【0018】また、下地上に下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜および上部電極をこの順に具えた強誘電体メモリであって、上部電極が白金族元素とチタン酸ジルコン酸鉛膜を構成する元素とで構成されているような強誘電体メモリを製造するにあたり、上部電極は、白金族元素

【0034】その後、強誘電体膜19上に第2電極として上部電極21を形成する。

【0035】この実施の形態では、上部電極21も白金電極とする。下部電極17の形成と同じようにして、白金ターゲットを用いたスパッタリングを行うことによって強誘電体膜19上に上部電極21を形成する。

【0036】その後、この実施の形態では、下地10上に下部電極17、強誘電体膜19および上部電極21を具えた構造体を、酸素雰囲気中で加熱処理する。ここでは、純酸素雰囲気中（ほぼ100%酸素雰囲気中）で、800℃の温度で30分加熱処理を行う。

【0037】この熱処理によって上部電極21中に、強誘電体膜19からこの膜19を構成している元素、特に鉛が拡散する。このため、上部電極21は鉛等の不純物を含む電極となる。

【0038】これによりこの実施の形態のサンプルが形成される（図1参照。）。これによれば、下地10上に下部電極17、強誘電体膜19および上部電極21がこの順に設けられている。そして、この上部電極21は、鉛等の強誘電体膜19の構成成分が拡散している白金電極である。

【0039】ここで、これまで用いられてきた白金電極の問題点につき、簡単に説明する。白金電極は、還元雰囲気、特に水素を含む雰囲気中において、水素を吸収して反応性の高い水素原子を発生させるという特性がある。この水素原子は強誘電体膜を還元させてしまうため、強誘電体膜の膜疲労等の劣化を引き起こす原因となっていた。

【0040】強誘電体メモリを製造するにあたり、後に層間絶縁膜を形成する工程や、パッシベーション膜の形成工程等で、還元性の雰囲気下での熱処理が行われる。このため、この実施の形態の上部電極のように、不純物を含む白金電極とすれば、水素を吸収する白金電極の特性を劣化させることができる。これにより、反応性の高い水素原子の発生も抑えられるため、水素を含むような還元雰囲気での熱処理を行っても、強誘電体膜の特性を劣化させるおそれはなくなる。

【0041】なお、下部電極もまた白金電極であるが、下部電極には、強誘電体膜を形成するときに行われる熱処理等によって、強誘電体膜中の膜構成成分が拡散している。このため、上部電極を形成するときには、すでに水素の吸収特性は劣化されているために、この下部電極に起因して強誘電体膜の特性を劣化させる心配はない。

【0042】＜第2の実施の形態＞第2の実施の形態の強誘電体メモリのサンプルにつき、図1および図2を参照して説明する。図2は、この実施の形態でスパッタリングを行うときに用いるターゲットの、スパッタガスが衝突する面の平面図である。このサンプルは、下地上に第1電極としての下部電極、強誘電体膜および第2電極としての上部電極が設けられていて、これらは第1の実

施の形態とほとんど同様にして製造される。また、図1は、第1の実施の形態のサンプルの構成図であるが、第2の実施の形態のサンプルの構成は、第1の実施の形態のサンプルとほとんど同じであるために、この図1を用いて説明をする。なお、この実施の形態のサンプルにおいて、第1の実施の形態と異なるのは上部電極の構成成分である。

【0043】以下、第1の実施の形態と相違する点につき説明し、第1の実施の形態と同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0044】まず、第1の実施の形態と同様にして、シリコン基板11上にポリシリコン層13およびTiNバリア層15を順次積層して下地10を形成する。

【0045】次に、この下地10上に第1の実施の形態と同様にして、第1電極として白金の下部電極17を形成した後、下部電極17上に強誘電体膜19として、チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成する。

【0046】次に、この強誘電体膜19上に第2電極として上部電極21を形成する。

【0047】この実施の形態では、白金と鉛のターゲット30を用い、酸素含有雰囲気中でスパッタリングすることによって、強誘電体膜19上に上部電極21を形成する。

【0048】ここでは、6インチ（ただし、1インチは約2.54cm）の白金ターゲット31の上に、1mm四方で、かつ厚さが2mmのシート状の鉛33を、17枚互いに等しい間隔を以て配置する（図2参照。）。この鉛シート33は純度が99.99%以上のものを使用する。また、鉛シート33の1枚の面積は、白金ターゲット31の面積の約5%とする。白金の結晶性を劣化させないようにするためには鉛シート33の面積は上記のように白金ターゲット31の5%程度にするのが好ましい。また、鉛シート33は白金ターゲット31上に載せるだけでよい。このように白金ターゲット31の上に鉛シート33を配置したものをターゲット30として用いる。

【0049】次に、このターゲット30を用いて酸素含有雰囲気中でスパッタリングを行う。

【0050】ターゲット30と強誘電体膜19および下部電極17を具えた下地10とを位置合わせして、スパッタ装置に設置する。酸素10容量%を含むアルゴンスパッタガスを用いてスパッタリングを行う。このときのスパッタガスのガス圧を7mTorr、スパッタパワーを500kW、基板温度を300℃とする。プレスパッタを2分間行った後、シャッターを開けて3分間スパッタリングすることにより、強誘電体膜19上に、厚さが200nmの、およそ10%の鉛を含む白金電極21が形成される。

【0051】これにより、この実施の形態のサンプルが形成される（図1参照。）。

【0052】第1の実施の形態で説明したように、白金電極は還元性の雰囲気下での熱処理において、反応性の高い水素原子を発生させて強誘電体膜を還元してしまうおそれがある。そして、強誘電体膜の還元は主として上部電極と強誘電体膜との界面から起こっている。

【0053】この実施の形態では、上部電極として、鉛が含有された白金電極を用いている。言い換えれば、白金電極中には鉛という不純物が含まれている。このために白金電極の水素を吸収する特性は劣化している。よって、これに伴い、反応性の高い水素原子の発生を抑えることができるため、水素を含むような還元雰囲気での熱処理を行っても、強誘電体膜の特性を劣化させるおそれはなくなる。

【0054】また、この上部電極中に鉛は、約2%~20%程度含有されていれば、不純物として効果が得られる。すなわち、白金電極の還元雰囲気中の水素を吸収して反応性の高い水素原子を発生させるという特性を劣化させることができる。鉛の含有される割合として好ましくは10%とするのがよい。

【0055】また、強誘電体メモリの製造工程中に行われる熱処理などで、上部電極から構成成分が拡散されて強誘電体膜が汚染されるおそれがあるが、ここでは、上部電極は、白金と、強誘電体膜のチタン酸ジルコン酸鉛膜の構成成分である鉛とで構成された電極であるために強誘電体膜を汚染させるおそれはない。

【0056】また、この実施の形態では、上部電極を鉛と白金とで構成したが、チタン酸ジルコン酸鉛膜の構成成分であるTiと白金とで構成してもよいし、ジルコニウムと白金とで構成してあっても同様の効果が得られる。

【0057】また、この実施の形態では、電極の材料に白金を用いているが、白金と同じような特性を有する白金族である、Ru、Rh、Pd、Os、Irのうちの一種を電極材料として用いてもよい。特に、IrやRuは白金と比べてエッチングが容易であり、加工性に優れているため、電極材料として好ましい材料であると考えられる。

【0058】<第3の実施の形態>第2の実施の形態で形成された強誘電体メモリのサンプルに対して、酸素含有雰囲気中で加熱処理を行う。

【0059】第2の実施の形態で説明したように、シリコン基板上にポリシリコン層およびTiNバリア層を順次積層して下地を形成した後、この下地上に第1の電極としての白金の下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜および白金と鉛とを含有する第2の電極としての上部電極を順次形成してサンプルが形成される。

【0060】その後、この実施の形態では、このサンプルをほぼ100%酸素である雰囲気中に入れた後、800℃の温度で30分加熱処理を行う。

【0061】この結果、上部電極中にはさらに強誘電体

膜から、この膜を構成する成分が拡散する。従って、上部電極の水素を吸収する特性をさらに劣化させることができる。これにより、還元雰囲気での熱処理に対する強誘電体膜の耐性のさらなる向上を図ることができる。

【0062】加熱処理を行う酸素含有雰囲気は、酸素が大気と同じ程度の20%以上含有されていればよい。酸素の含有される割合は高ければ高いほど好ましい。

【0063】また、この実施の形態では、加熱処理の温度を800℃としたが、600℃~850℃の温度で実施可能である。好ましくは750℃~800℃の範囲内の温度で加熱処理するのがよい。

【0064】<第4の実施の形態>第4の実施の形態の強誘電体メモリのサンプルにつき、図3を参照して説明する。図3は、第4の実施の形態のサンプルの概略的な構成を示す断面図である。

【0065】以下、第1~第3の実施の形態と相違する点につき説明し、同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0066】このサンプルは、下地10上に第1の電極として下部電極17、強誘電体膜19および第2の電極として上部電極21が設けられている。さらに、強誘電体膜19と上部電極21との間に強誘電体膜19を構成する元素のうち一種若しくは二種以上の元素と酸素とを含む中間層23が形成されている(図3)。

【0067】このサンプルは以下のようにして製造される。

【0068】第1の実施の形態と同様にして、シリコン基板11上にポリシリコン層13およびTiNバリア層15を順次積層して下地10を形成する。

【0069】次に、第1の実施の形態と同様にして、白金の下部電極17を形成した後、この下部電極17上に強誘電体膜19としてチタン酸ジルコン酸鉛膜を形成する。

【0070】その後、この実施の形態では、鉛と酸素とを含有する中間層23を形成する。

【0071】ここでは、6インチの鉛ターゲットを用いて酸素含有雰囲気中でスパッタリングを行う。Biターゲットと、下地10上に下部電極17および強誘電体膜19が形成された構造体とをスパッタ装置に設置して、酸素10容量%を含むアルゴンスパッタガスを用いてスパッタリングを行う。このときのスパッタガスのガス圧を7mTorr、スパッタパワーを500kW、基板温度を300℃とする。プレスパッタを2分間行った後、シャッターをあけて20秒間スパッタリングすることによって、強誘電体膜19上に20nmの鉛および酸素を含んだ中間層23が形成される。

【0072】続いて、6インチの白金ターゲットを用いて、酸素10容量%を含むアルゴンスパッタガスを用いてスパッタリングを行う。このときのスパッタガスのガス圧を7mTorr、スパッタパワーを500kW、基

板温度を300℃とする。

【0073】プレスパッタを2分間行った後、シャッターを開け3分間スパッタリングを行って200nmの厚さの白金の上部電極21が得られる。

【0074】これにより、第4の実施の形態のサンプルが形成される(図3参照。)

【0075】このサンプルに、さらに層間絶縁膜やパッシベーション膜を形成して強誘電体メモリを製造しようとするとき、還元雰囲気下での熱処理を行う工程は避けられない。水素を含むような還元雰囲気下では、白金の上部電極は雰囲気中の水素を吸収して反応性の高い水素原子を発生させる。この水素原子が強誘電体膜を還元させてしまい、膜疲労等の膜の特性を劣化させる原因の一つとなっている。反応性の高い水素原子の影響を受けやすい、すなわち還元されやすいのは強誘電体膜と上部電極との界面付近である。

【0076】このため、この実施の形態のように、酸素を含有する層が中間層23として強誘電体膜19と上部電極21との間に設けてあれば、この中間層23がバリア層となって強誘電体膜19へ上部電極21から水素原子が及ぶのを防止することができる。従って、還元雰囲気での熱処理を行っても、強誘電体膜19の特性の劣化を抑制することができる。

【0077】また、この中間層23の厚さは、厚くても50nmとするのがよい。50nm以下の厚さであれば、酸化膜である中間層23によって上部電極21と強誘電体膜19とが絶縁されてしまうことはなく、上部電極21から強誘電体膜19への水素原子の影響を抑制することができる。

【0078】また、中間層23は強誘電体膜19であるチタン酸ジルコン酸鉛膜の構成成分の鉛を含む層である。このため、強誘電体メモリ製造工程中に行われる熱処理によって、中間層23から強誘電体膜19へ中間層23を構成する成分が拡散しても、強誘電体膜19が汚染されるおそれはない。

【0079】また、中間層23は鉛と酸素とを含む層に限らず、チタン酸ジルコン酸鉛膜19を構成するTiと酸素とを含有する層、あるいはジルコニウムと酸素とを含有する層としても同様の効果が得られる。

【0080】また、この実施の形態においては、上部電極21を白金電極としているが、これに限らず、白金と同じような性質を有する白金族元素であるRu、Rh、Pa、Os、Irの電極としてもよい。

【0081】＜第5の実施の形態＞第4の実施の形態で形成された強誘電体メモリのサンプルに対して、酸素含有雰囲気中で加熱処理を行う。

【0082】第4の実施の形態で説明したように、シリ

コン基板上にポリシリコン層およびTiNバリア層を順次積層して下地を形成した後、この下地上に白金の下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜、中間層および白金の上部電極を順次形成してサンプルが形成される。

【0083】その後、この実施の形態では、このサンプルをほぼ100%酸素の雰囲気中に入れた後、800℃の温度で30分間加熱処理を行う。

【0084】この結果、上部電極中に中間層から、鉛が拡散する。このため、白金の上部電極中に不純物が導入されるために、白金電極の水素を吸収する特性を劣化させることができる。よって、反応性の高い水素原子の発生を抑えることができるため、還元雰囲気中でこのサンプルに対して熱処理を行っても、強誘電体膜は還元されることがなく、これに伴う膜の劣化を抑制することができる。水素原子が発生したとしても、中間膜によって強誘電体膜への水素原子の影響を抑えることができる。

【0085】加熱処理を行う酸素含有雰囲気は、酸素が大気と同じ程度の20%以上含有されていればよい。酸素の含有される割合は高ければ高いほど好ましい。

【0086】また、この実施の形態では、加熱処理の温度を800℃としたが、600℃～850℃の温度で実施可能である。好ましくは750℃～800℃の範囲内の温度で加熱処理するのがよい。

【0087】この実施の形態の強誘電体メモリのサンプルにおいて、電極の材料に白金を用いているが、これに限らずRu、Ir等の白金族元素を用いてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1および第2の実施の形態の強誘電体メモリのサンプルの構成説明図であり、概略的な断面の切り口を示す図である。

【図2】スパッタリングに用いるターゲットの概略的な構成図である。

【図3】第4の実施の形態で形成するサンプルの概略的な構成を示す断面の切り口の図である。

【符号の説明】

- 10：下地
- 11：シリコン基板
- 13：ポリシリコン層
- 15：TiNバリア層
- 17：第1電極（下部電極）
- 19：強誘電体膜
- 21：第2電極（上部電極）
- 23：中間層
- 30：ターゲット
- 31：白金ターゲット
- 43：シート状の鉛（鉛シート）

のターゲットと、チタン酸ジルコン酸鉛膜を構成する元素のターゲットとを用い、酸素含有雰囲気中でスパッタリングすることにより形成されるのがよい。

【0019】これにより、白金族元素中に、チタン酸ジルコン酸鉛膜を構成するチタンやジルコニウムや鉛が含まれた上部電極を形成することができる。このため、上部電極は白金族元素のみではなく不純物が含まれた白金電極となるため、電極中の反応性の高い水素原子の発生を抑えることができる。これにより、水素原子によるチタン酸ジルコン酸鉛膜の還元が抑えられるため、膜の特性を劣化させるおそれはなくなる。

【0020】また、好ましくは、スパッタリングが終了した後、酸素含有雰囲気中で、上部電極およびチタン酸ジルコン酸鉛膜を加熱処理する工程を含んでいるのがよい。

【0021】これにより、チタン酸ジルコン酸鉛膜から上部電極へ、チタン酸ジルコン酸鉛膜の構成成分が拡散する。よって、上部電極にはさらに不純物が導入されるために、白金族元素の水素を吸収する特性が劣化して、反応性の高い水素原子の発生をより抑制することができる。なお、酸素含有雰囲気は、大気程度の20%の酸素を含有する雰囲気でも良い。これにより、チタン酸ジルコン酸鉛膜を還元させずに上部電極に不純物を含有させることができる。また、この雰囲気中に酸素が含まれる割合は多いほどよく、20%以上100%以下とするのがよい。

【0022】また、下地上に下部電極、チタン酸ジルコン酸鉛膜および上部電極を順次に具えた強誘電体メモリを製造するにあたり、下地上に下部電極およびチタン酸ジルコン酸鉛膜を形成した後、このチタン酸ジルコン酸鉛膜上に、この膜を構成する元素のうち一種若しくは二種以上の元素と酸素とを含有する中間層を形成する工程と、この中間層上に上部電極を形成する工程とを含んでいるのがよい。

【0023】上部電極を白金族元素の電極とするとき、上部電極で反応性の高い水素原子が発生した場合に、一番還元されやすいのは強誘電体膜と上部電極との界面付近であるため、酸素を含有する中間層が、この強誘電体膜と上部電極との間に設けてあれば、中間層がバリア層となって強誘電体膜が水素原子によって還元されるのを防ぐことができる。

【0024】また、上部電極を形成した後、この中間層および上部電極を酸素含有雰囲気中で加熱処理する。

【0025】これにより、中間層から上部電極へ強誘電体膜を構成する元素が拡散される。よって、白金族元素の上部電極には不純物が導入されるため、白金族元素の水素を吸収して反応性の高い水素原子を発生させる特性が劣化する。これにより、強誘電体メモリの形成工程において、後に還元雰囲気中で加熱処理を行うような工程があっても、上部電極では反応性の高い水素原子の発生

が抑制されているために、この水素によって強誘電体膜であるチタン酸ジルコン酸鉛膜が還元され、特性が劣化するの防ぐことができる。上部電極で水素原子が発生したとしても、上部電極と強誘電体膜との間には中間層が介在しているために、強誘電体膜が還元されるおそれはない。また、酸素含有雰囲気は、大気程度の20%の酸素を含有する雰囲気でも良い。これにより、チタン酸ジルコン酸鉛膜は還元されずに、上部電極中には中間層から強誘電体膜を構成する元素が不純物として導入される。また、この酸素の含有される割合は多い方が好ましく、20%以上100%以下とするのがよい。

【0026】この中間層は、上部電極と強誘電体膜とを絶縁しないような厚さにするのがよく、厚くても50nmとする。そして、好ましい厚さは20nm程度である。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、図を参照してこの発明の実施の形態につき説明する。なお、各図は発明を理解できる程度に概略的に示してあるに過ぎず、したがって発明を図示例に限定するものではない。

【0028】また、この実施の形態で用いられる材料や数値的条件は、この発明の範囲内の一例に過ぎず、よって、発明がこれらの条件にのみ限定されるものではない。

【0029】＜第1の実施の形態＞この発明の第1の実施の形態として、この発明の強誘電体メモリのサンプルにつき、図1を参照して説明する。図1はこの発明の強誘電体メモリのサンプルの構造を概略的に示した断面の切り口を示す図である。

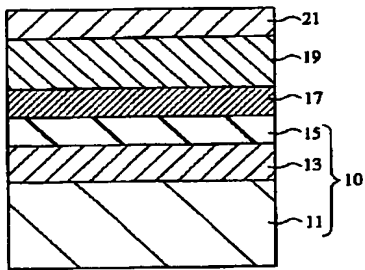
【0030】まず、この実施の形態の強誘電体メモリのサンプルを形成する。このサンプルの下地10は、電極と密着性および耐熱性に優れた下地とする。ここでは、シリコン基板11上にポリシリコン層13およびTiNバリア層15を、順次、スパインコートで以て積層する。この3層（シリコン基板11、ポリシリコン層13およびTiNバリア層15）を下地10として用いる。

【0031】次に、この下地10上に第1電極として下部電極17を形成する。ここでは、下部電極17を白金電極とし、通常の電極形成で用いられる白金ターゲットを用いたスパッタリングによって下部電極17を形成する。

【0032】次に、この下部電極17上に強誘電体膜19を形成する。

【0033】この実施の形態では、例えば、上記の電極17上にスパインコートで、チタン酸ジルコン酸鉛（ $Pb_{1-x}Zr_xTi_{1-x}O_3$ （ただし、 $0 < x < 1$ ））の塗布膜を形成する。その後、この塗布膜を乾燥させて、塗布膜中の溶媒を蒸発させた後、塗布膜に対して仮焼成を行って有機官能基の燃焼を行う。この後、本焼成を行ってチタン酸ジルコン酸鉛膜19を形成する。

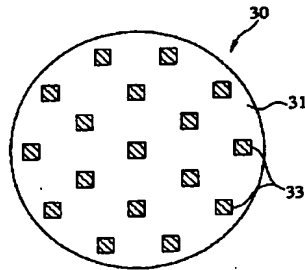
【図1】



10: 下地
11: シリコン基板
13: ポリシリコン層
15: TINバリア層
17: 第1電極 (下部電極)
19: 強誘電体膜 (チタン酸ジルコン酸鉛膜)
21: 第2電極 (上部電極)

第1および第2の実施の形態の構成説明図

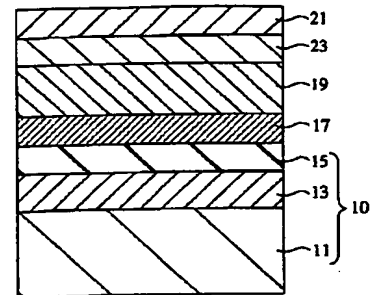
【図2】



30: ターゲット
31: 白金ターゲット
33: シート状の鉛 (鉛シート)

ターゲットの概略図

【図3】



23: 中間層
第4の実施の形態

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 幸久
東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内